

**Modified polyvinylacetals with low solution viscosity**Patent Number: ☐ US6211289

Publication date: 2001-04-03

Inventor(s): HAEFNER KLAUS (DE); HEILING PETER (DE); FRIEDL GEORG (DE); TSCHIRNER PETER (DE); BRAUNSPERGER GUENTER (DE); HUBER OTTO-SEBASTIAN (DE)

Applicant(s): WACKER CHEMIE GMBH (US)

Requested Patent: ☐ WO9815582

Application Number: US19980194143 19981125

Priority Number (s): DE19961041064 19961004; WO1997EP05423 19971002

IPC Classification: C08F8/00

EC Classification: C08F8/28, C09D11/10FEquivalents: CA2259380, ☐ DE19641064, ☐ EP0923610 (WO9815582), B1, ES2146988T, JP2000503341T, JP3315128B2, KR2000048800, NO991573, TW492985

---

**Abstract**

Modified polyvinyl acetals are prepared by saponification of 1-alkylvinyl acetate-vinyl acetate copolymers, which contain 1-alkylvinyl acetate/vinyl acetate in a weight ratio of 1/99-40/60 and subsequent acetalization the saponification products containing at least 80% units of vinyl alcohol and 1-alkyl vinyl alcohol with one or more aliphatic aldehydes with 1-6 C atoms under acid catalysis in an aqueous and/or organic medium; as well as to a method for the manufacture and the use thereof, especially in printing inks

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号  
特表2000-503341  
(P2000-503341A)

(43)公表日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 8/28		C 0 8 F 8/28	
16/38		16/38	
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	
129/14		129/14	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 48 頁)

(21)出願番号 特願平10-517153  
(86)(22)出願日 平成9年10月2日(1997.10.2)  
(85)翻訳文提出日 平成11年1月5日(1999.1.5)  
(86)国際出願番号 PCT/EP97/05423  
(87)国際公開番号 WO98/15582  
(87)国際公開日 平成10年4月16日(1998.4.16)  
(31)優先権主張番号 19641064.9  
(32)優先日 平成8年10月4日(1996.10.4)  
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, KR, MX, NO, US

(71)出願人 ワッカー・ケミー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング  
ドイツ連邦共和国 デー—81737 ミュンヘン, ハンスーザイデルーブラッツ 4  
(72)発明者 チュイルネル, ベーター  
ドイツ連邦共和国 デー—84547 エマールツィング, ハウプシュトラーセ 10  
(72)発明者 ハイリング, ベーター  
ドイツ連邦共和国 デー—84489 ブルクハウゼン, リーゲルシュトラーセ 25  
(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低溶液粘度を有する変性ポリビニルアセタール

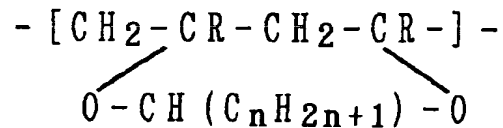
(57)【要約】

本発明は、1-アルキルビニルアセテート／ビニルアセテートを1／99～40／60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテート共重合体をけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-アルキルビニルアルコール単位を含んでなるけん化物を、炭素数1～6の脂肪族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び／又は有機媒体中でアセタール化することにより得ることのできる変性ポリビニルアセタール、並びにその製造方法及び使用、とりわけ印刷インクにおける使用、に関する。

## 【特許請求の範囲】

1. 1-アルキルビニルアセテート／ビニルアセテートを1／99～40／60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテートービニルアセテート共重合体をけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-アルキルビニルアルコール単位を含んでなるけん化物を、炭素数1～6の脂肪族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び／又は有機媒体中でアセタール化することにより得ることのできる変性ポリビニルアセタール。

2. a) 式



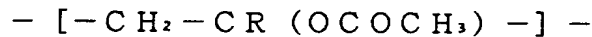
で表されるビニルアセタール単位50～89.5重量%と、

b) 式



で表されるビニルアルコール単位10～30重量%と、

c) 式



で表されるビニルアセテート単位0.5～20重量%と、

を含んでなり(式中、RはH又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル基であり、nは0～5である)、前記ビニルアルコール単位b)及びビニルアセテート単位c)は、各々、1-アルキルビニルアルコール／ビニルアルコール及び1-アルキルビニルアセテート／ビニルアセテートを、重量比1／99～40／60で含んでなる、請求項1に記載の変性ポリビニルアセタール。

3. 粘度(DIN53015;ヘプラー法;10%濃度エタノール溶液)が6～14mPasである、請求項1又は2に記載の変性ポリビニルアセタール。

4. 1-アルキルビニルアセテート／ビニルアセテートを1／99～40／60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテートービニルアセテートコポリマーをけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-ア

ルキルビニルアルコール単位を含んでなる部分的又は完全にけん化された1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーを、炭素数1~6の脂肪族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び／又は有機媒体中でアセタール化することを含んでなる、変性ポリビニルアセタールの製造方法。

5. 使用される部分的又は完全にけん化された1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーが、粘度(DIN 53015;ヘプラー法;4%濃度水溶液)1~30mPasを有するものである、請求項4に記載の製造方法。

6. 請求項1~3のいずれか1項に記載の変性ポリビニルアセテートの、インク組成物の印刷における使用。

7. 前記印刷インク組成物が、顔料5~20重量%と、請求項1~3のいずれか1項に記載のポリビニルブチラールバインダー5~15%と、溶媒と、必要に応じてさらなる添加物とを含んでなる、請求項6に記載の使用。

8. 請求項1~3のいずれか1項に記載の変性ポリビニルアセタールの、耐食性組成物におけるバインダーとしての使用。

9. 請求項1~3のいずれか1項に記載の変性ポリビニルアセタールの、セラミック工業におけるバインダー、とりわけ生セラミック体用バインダーとしての使用。

10. 請求項1~3のいずれか1項に記載の変性ポリビニルアセタールの、射出成形におけるセラミック粉末及び金属粉末用バインダーとしての使用。

11. 請求項1~3のいずれか1項に記載の変性ポリビニルアセタールの、必要に応じてエポキシ樹脂等の架橋剤との組み合わせでの、缶の内部皮膜用バインダーとしての使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 低溶液粘度を有する変性ポリビニルアセタール

本発明は、変性ポリビニルアセタール、それらの製造方法及びそれらの使用に関する。

ポリビニルアセタールを、対応するポリビニルアルコールから、対応するアルデヒドとのポリマー類似反応により調製することが、1924年以来知られており、そのとき以来、対応するポリビニルアセタールを調製するために、数多くのアルデヒドが使用されてきた。ポリビニルアセタールは、三段階法（ポリビニルアセテート→ポリビニルアルコール→ポリビニルアセタール）で調製され、ビニルアセタール基だけでなくビニルアルコール及びビニルアセテート単位を含有するものが得られる。以下において、変性ポリビニルアセタールは、上記三単位の他にさらなる単位を含有するものである。特に、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール及びポリビニルブチラールは、商業的に重要となった。

ポリビニルアセタールの最も大きな用途分野は、可塑化されたポリビニルブチラールフィルムが窓ガラスの中間層として使用される、自動車構造体用及び建築物における安全ガラスの製造である。また、変性ポリビニルブチラール、例えば、EP-A-368832に記載のスルホネート基含有ポリビニルブチラールも、この用途に提案された。

アミノ基で変性したポリビニルブチラールは、EP-A-461399から公知である。これらは、沈殿剤として使用されている。

ポリビニルブチラールのさらなる用途分野は、耐食皮膜における使用である。このために、EP-A-505939（US-A5236999）は、ケト基含有アルデヒド由来のアセタール基によって架橋ができる変性ポリビニルブチラールの使用を提案している。

とりわけ、良好な顔料結合力により、ポリビニルブチラールは、表面塗料におけるバインダー、特に印刷インクにおけるバインダー、としても使用される。この用途では、できるだけ高いバインダー含有で高固形分を有するインクを製造で

きるようにするために、ポリビニルブチラールの有機溶液ができるだけ低い溶液

粘度を有する必要がある。

従来技術では、ポリビニルブチラルの溶液粘度は、ポリビニルブチラルの製造原料として低分子量又は低重合度のポリビニルアセテートを用いることにより、分子量によって調整される。印刷インク用顔料製造にキャリア物質として低分子量ポリビニルブチラルを使用することは、例えば、DE-B 2 6 4 3 0 7 6 (US-A 4 1 3 0 5 3 9) に記載されている。これに伴う欠点は、低分子量完全けん化ポリビニルアルコールの溶液が、とりわけゲル化する傾向があり、したがって少なくとも50℃の温度で取り扱わなければならないので、低分子量ポリビニルアルコールからアセタールを形成することにより低分子量ポリビニルブチラルを調製する際にかんがりの問題が生じることである。

本発明の目的は、ポリビニルアセタール中のビニルアルコール含量が同等であり(一般的に10～28重量%)、また出発物質として使用されるポリビニルアルコールで比較したときに、その分子量が同等である場合、従来のポリビニルアセタールよりも溶液粘度が低く且つ保存安定性が高いポリビニルアセタールを提供することである。

驚くべきことに、ビニルアセテート単位と1-アルキルビニルアセテート単位とを含有するコポリマーのけん化及びアセタール化により調製されるポリビニルアセタールが、同等のビニルアルコール含量及び分子量を有するけん化ポリビニルアセテートのアセタール化により調製されるポリビニルアセタールよりも、例えばエタノール中の溶液粘度が顕著に低いことが判明した。さらに、このようなコポリマーポリビニルアルコールの水溶液は、室温での保存寿命に限界がない。

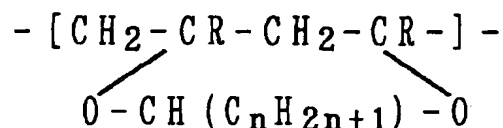
本発明によれば、1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテートを1/99～40/60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテート共重合体をけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-アルキルビニルアルコール単位を含んでなるけん化物を、炭素数1～6の脂肪族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び/又は有機媒体中でアセタール化することにより得ることのできる変性ポリビニルアセタール、が提供される。

適当な炭素数1～6の脂肪族アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド及び好ましくはブチルアルデヒドが挙げられる。

適当なアルキル基は、メチル基、エチル基及びn-プロピル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>基であり、好ましくはメチル基である。

変性ポリビニルアセタールは、

a) 式



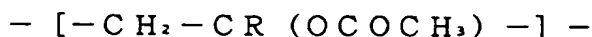
で表されるビニルアセタール単位50～89.5重量%と、

b) 式



で表されるビニルアルコール単位10～30重量%と、

c) 式



で表されるビニルアセテート単位0.5～20重量%と、

を含んでなり(式中、RはH又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル基であり、nは0～5である)、前記ビニルアルコール単位b)及びビニルアセテート単位c)は、各々、1-アルキルビニルアルコール/ビニルアルコール及び1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテートを、重量比1/99～40/60で含んでなる。

最も好ましいポリビニルアセタールは、ビニルアセタール単位a) 55～89重量%と、ビニルアルコール単位b) 10～25重量%と、ビニルアセテート単位c) 1～20重量%と、を含んでなる。1-アルキルビニルアルコール/ビニルアルコール重量比及び1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテート重量比は、好ましくは、各々10/90～20/80である。好ましいビニルアセタール単位は、ビニルホルマール(n=0)、ビニルアセタール(n=1)、ビニルプロピオナール(n=2)、最も好ましくはビニルブチラール(n=3)である。

必要に応じて、ポリビニルアセタールは、追加のモノマー単位1～5重量%を

さらに含んでなる。このような単位としては、例えば、カルボキシル官能モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸及びクロトン酸、並びにアミド官能モノマー、例えば、アクリルアミド及びメタクリルアミドが挙げられる。

変性ポリビニルアセタールの粘度(DIN53015;ヘプラー法;10%濃度エタノール溶液)は、6～600mPasであり、好ましくは6～14mPasである。

さらに、本発明によれば、1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテートを1/99～40/60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーをけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-アルキルビニルアルコール単位を含んでなるけん化物を、炭素数1～6の脂肪族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び/又は有機媒体中でアセタール化することを含んでなる、変性ポリビニルアセタールの製造方法が提供される。

アルキル変性ポリビニルアセタールを調製するために、(1-アルキル)ビニルアルコール単位を少なくとも80重量%含有する、部分的又は完全にけん化されたビニルアセテートコポリマーが使用される。本発明の目的の場合、「完全にけん化された」とは、(1-アルキル)ビニルアルコール含量が98～100重量%である、ポリマーを意味する。適当な1-アルキルビニルアセテートは、飽和C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を含有するものである。好ましくは、1-メチルビニルアセテート(イソプロペニルアセテート)とビニルアセテートとの部分的又は完全にけん化されたコポリマーである。1-アルキルビニルアセテートとビニルアセテートとの部分的又は完全にけん化されたコポリマーは、例えば、繊維用接着剤として使用されているDE-A3932027(Derwent Abstract AN91-095470)から公知である。

部分的又は完全にけん化されたビニルアセテートコポリマーを調製するために、ビニルアセテートと1-アルキルビニルアセテートとを、特定の1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテート重量比、1/99～40/60、好ましく



は10/90~20/80、で共重合させる。必要に応じて、モノマーの総重量基準で、1~5重量%のさらなるモノマー、例えば、カルボキシ基又はアミ

ド基を含有するモノマー、を共重合できる。

重合は、公知の方法、好ましくは塊状重合、又は有機溶媒中、特に好ましくはアルコール溶液中での重合、により実施される。適当な溶媒及び調節剤には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール及びイソプロパノールがある。重合は、60~100℃の温度での還流下で実施され、通常のラジカル開始剤の添加によって開始される。通常の開始剤には、例えば、シクロヘキシルペルオキシジカーボネート等のパーカーボネートがある。分子量は、調節剤を添加することによる公知の方法、溶媒含有による公知の方法、開始剤濃度を変化させることによる公知の方法、及び温度を変化させることによる公知の方法、により調製できる。好ましい方法は、分子量（重量平均Mw）を5,000~100,000に設定することである。重合の完了後、溶媒と過剰のモノマー及び調節剤を、留去する。

（1-アルキル）ビニルアセテート単位のけん化は、自体公知の方法、例えば、酸又は塩基を添加しながらのアルカリ性又は酸性条件下でのベルト又はニーダー法により実施する。1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーは、好ましくはアルコール、例えばメタノール、に入れて、固形分30~70%とする。好ましくは、加水分解を、塩基性条件下、例えばNaOH、KOH又はNaOCH<sub>3</sub>を添加することにより、実施する。塩基の使用量は、一般的に、アセテート単位基準で1~5モル%である。加水分解は、30℃~60℃の温度で実施する。加水分解の完了後、溶媒を留去する。

部分的又は完全にけん化された1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーの残留（1-アルキル）ビニルアセテート含量は、0.5~20重量%、好ましくは1~5重量%（各々コポリマーの総重量基準）、である。好ましくは、部分的又は完全にけん化された1-メチルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーである。粘度（DIN53015；ヘブラー法；4%濃度水溶液）は、1~30mPa s、好ましくは1~2.5mPa sであり、部分的

又は完全にけん化された1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーの分子量又は重合度の尺度としての役割を果たす。

アセタール化するために、部分的又は完全にけん化された1-アルキルビニル

アセテート-ビニルアセテートコポリマーを、好ましくは、水性媒体に入れる。水溶液の固形分は、通常5～30%とする。アセタール化は、酸触媒、例えば、塩酸、硫酸又はリン酸、の存在下で実施する。溶液のpHは、20%濃度塩酸を添加することにより、 $<1$ とするのが好ましい。

触媒の添加後、溶液を、好ましくは $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $+30^{\circ}\text{C}$ に冷却し、アルデヒドを添加することにより、アセタール化反応を開始する。炭素数1～6の脂肪族アルデヒドからなる群から選択される好ましいアルデヒドは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドであり、最も好ましくはブチルアルデヒドである。添加量は、所望のアセタール化度に依存する。アセタール化は、ほぼ完全に転化するまで進行するので、添加すべき量は、単純な化学量論計算により求めることができる。アルデヒドの添加後、 $20^{\circ}\text{C}$ ～ $60^{\circ}\text{C}$ に混合物を温め、且つ長時間、好ましくは1～6時間攪拌させることにより、アセタール化を完了させ、粉末状反応生成物を濾過により単離する。

出発物質として使用されるポリビニルアルコールが同等分子量及び同等OH価である場合、従来公知のポリビニルアセタールと比較して、溶液粘度が顕著に減少したポリビニルアセタールを本発明の方法により得ることができる。例えば、粘度(DIN53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)が2～30mPasである従来のポリビニルアルコールによるアセタール化では、粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)が15～1200mPasであるポリビニルブチラールが得られる。これに対して、同粘度(DIN53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)2～30mPasを有する1-メチルビニルアルコール-ビニルアルコールコポリマーの本発明の方法のブチルアルデヒドによるアセタール化では、溶液粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)が6～600mPasと顕著に減少したポリビニルブチラールが得られる。このように、本発明のアルキル変性ポリビニルブチラールにより、は

じめて溶液粘度（DIN 53015；ヘブラー法；10重量%濃度エタノール溶液）が $<10\text{ mPa s}$ であるポリビニルブチラールを得ることが可能となった。

はじめに述べたように、とりわけ印刷インク工業において、同等又はより高いバインダー含量で、高固形分を有する有用な印刷インクを製造するために、溶液

粘度ができるだけ低いバインダーが必要とされている。本発明の変性ポリビニルアセタール、特にポリビニルブチラール、の溶液の固有粘度が低いこと、及びそれを用いて製造された印刷インク配合物が高保存安定性を有することから、これらは、印刷インク組成物に使用するのに特に適当である。

印刷インクに本発明の変性ポリビニルアセタールを使用する場合、印刷インク配合物の粘度を変化させないままで、従来技術によるポリビニルアセタールを使用するときよりも高いバインダー含量を用いることができる。これにより、バインダー含量がより高いので、光沢のより高い印刷インクが得られる。驚くべきことに、表2に示すように、変性ポリビニルアセタールは、さらに印刷インク配合物の保存安定性（一定粘度の維持）を向上することができることも判明した。

適当な印刷インク配合物は、当業者には公知であり、一般的に、5～20重量%の顔料（例えばジアゾ又はフタロシアニン顔料）、5～15%のポリビニルアセタールバインダー、溶媒（例えば、エタノール等のアルコール又はエチルアセート等のエステル）とを含んでなる。必要に応じて、さらなる添加剤（例えば接着促進剤、遅延剤、可塑剤）及び他の添加剤（例えば充填剤又はワックス類）も存在させてもよい。

本発明により変性されたポリビニルアセタールのさらなる用途分野には、腐食抑制剤におけるバインダーとしての使用がある。この場合には、芳香族溶媒への溶解度が向上することと、必要バインダー量が少なくなるので揮発性有機化合物の放出（VOC放出）が少なくなることの利点を得られる。変性ポリビニルアセタールは、セラミック工業におけるバインダーとして、とりわけ生セラミック体のバインダーとしても適当である。また、射出成形（粉末射出成形）におけるセラミック粉末及び金属粉末用バインダーとして、及び缶の内部皮膜用バインダーとして、必要に応じてエポキシ樹脂等の架橋剤と組み合わせて使用するのにも、

有用である。

以下、実施例により、本発明を説明する：

実施例1：

還流冷却器と、計量導入装置と、アンカースターラを取り付けた120リット

ル反応器において、フィケンチャーK値が27である、ビニルアセテートとイソプロペニルアセテートとのコポリマー（80/20）20kgを、メタノール60kgに60℃で溶解した。完全に溶解後、45%濃度メタノール性NaOH溶液800mlを、計量導入した。2時間後、濃酢酸を用いてpHを約7に調整し、沈殿した生成物を、吸引濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた生成物の分析値は、以下の通りである：固形分98.7%；残留アセテート含量：2%；ヘプラー法（DIN53015）による4%濃度水溶液の粘度：2.3mPas。

6リットルガラス反応器に、蒸留水2715mlと、20%濃度HCl 1114mlと、完全けん化1-メチルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーの20%濃度水溶液1172mlを入れた。初期装入物を30分間かけて-4℃に冷却し、-4℃にあらかじめ冷却したn-ブチルアルデヒド182mlを、3分間かけて添加した。内部反応温度が0℃まで上昇した。内容物を、数分内に、再び-4℃に冷却した。最初は透明であった混合物が、アルデヒドを添加するとすぐに乳白色となった。生成物が、たった5～7分間後に沈殿した。反応時間1時間後、温度を3時間かけて22℃に増加し、この温度を、さらに2時間保持した。次に、生成物を、吸引濾過し、濾液が中性となるまで蒸留水で洗浄した。続いて、減圧下で、最初に22℃で固形分が少なくとも98%となるまで乾燥した後40℃で乾燥した。

これにより、1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコール単位16.7重量%と、1-メチルビニルアセテート/ビニルアセテート単位2.0重量%と、（メチル）ビニルブチラール単位81.3重量%と、を含んでなる変性ポリビニルブチラールが得られた。粘度（DIN53015；ヘプラー法；10%濃度エタノール溶液）は、8.22mPasであった。

## 比較例 1 :

アセタール化用の初期装入物に使用するポリビニルアルコールが、ビニルアセテート単位の残留含量 2 重量%、粘度 (D I N 5 3 0 1 5 ; ヘプラー法 ; 4 % 濃度水溶液) 2 . 1 m P a s を有する完全けん化ビニルアセテートホモポリマーの

2 0 % 濃度水溶液であった以外は、実施例 1 の操作を反復した。

これにより、ビニルアルコール単位 1 9 . 4 重量%と、ビニルアセテート単位 2 . 0 重量%と、ビニルブチラール単位 7 8 . 6 重量%と、を含んでなるポリビニルブチラールが得られた。粘度 (D I N 5 3 0 1 5 ; ヘプラー法 ; 1 0 % 濃度エタノール溶液) は、1 4 . 2 4 m P a s であった。

## 実施例 2 :

アセタール化に使用した初期装入物が、蒸留水 2 1 7 3 m l と、2 0 % 濃度 H C l 8 5 5 m l と、完全けん化 1 - メチルビニルアセテート - ビニルアセテートコポリマー (1 - メチルビニルアセテート含量 : 1 0 重量%) の 2 0 % 濃度水溶液 1 2 5 0 m l とからなるものであった以外は、実施例 1 の操作を反復した。完全けん化コポリマーは、1 - メチルビニルアセテート又はビニルアセテート単位の残留含量が 2 重量%であり、粘度 (D I N 5 3 0 1 5 ; ヘプラー法 ; 4 % 濃度水溶液) は、5 . 5 m P a s であった。初期装入物を、3 0 分間かけて 0 °C に冷却した。さらなる操作は、実施例 1 と同様にした。

これにより、1 - メチルビニルアルコール / ビニルアルコール単位 1 7 . 4 重量%と、1 - メチルビニルアセテート / ビニルアセテート単位 2 . 0 重量%と、(メチル) ビニルブチラール単位 8 0 . 6 重量%と、を含んでなるポリビニルブチラールが得られた。粘度 (D I N 5 3 0 1 5 ; ヘプラー法 ; 1 0 % 濃度エタノール溶液) は、6 2 . 6 m P a s であった。

## 比較例 2 :

初期装入物に使用するポリビニルアルコールが、ビニルアセテート単位の残留含量 2 重量%、粘度 (D I N 5 3 0 1 5 ; ヘプラー法 ; 4 % 濃度水溶液) 5 . 6 m P a s を有する完全けん化ビニルアセテートホモポリマーの 2 0 % 濃度水溶液であった以外は、実施例 2 の操作を反復した。

これにより、ビニルアルコール単位17.6重量%と、ビニルアセテート単位2.0重量%と、ビニルブチラール単位80.4重量%と、を含んでなるポリビニルブチラールが得られた。粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)は、116mPasであった。

#### 比較例3:

初期装入物に使用するポリビニルアルコールが、粘度(DIN53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)2.5mPasを有する完全けん化ビニルアセテートホモポリマーの20%濃度水溶液であった以外は、実施例1の操作を反復した。

これにより、ビニルアルコール単位18.4重量%と、ビニルアセテート単位2.0重量%と、ビニルブチラール単位79.6重量%と、を含んでなるポリビニルブチラールが得られた。粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)は、18.9mPasであった。

#### 実施例3:

アセトアルデヒド237mlをアセタール化に使用した以外は、実施例1の操作を反復した。沈殿温度は、10℃であった。2時間後、混合物を、35℃で1時間加熱した。次に、これを、20℃に冷却し、吸引濾過し、生成物を中性となるまで洗浄した。

これにより、1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコール単位10.9重量%と、1-メチルビニルアセテート/ビニルアセテート単位2.0重量%と、ビニルアセタール単位87.1重量%と、を含んでなるポリビニルアセタールが得られた。粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)は、12mPasであった。

#### 比較例4

初期装入物に、粘度(DIN53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)2.5mPasを有する完全けん化ビニルアセテートホモポリマーを用い、実施例3の操作を反復した。

これにより、ビニルアルコール単位11.2重量%と、ビニルアセテート単

位2.0重量%と、ビニルアセタール単位86.8重量%と、を含んでなるポリ

ビニルアセタールが得られた。粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)は、22.6mPasであった。

実施例4:

プロピオンアルデヒド159mlをアセタール化に使用した以外は、実施例1の操作を反復した。沈殿温度は、-6℃であった。2時間後、混合物を、22℃に加熱した。次に、これを吸引濾過し、生成物を中性となるまで洗浄した。これにより、1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコール単位18重量%と、1-メチルビニルアセテート/ビニルアセテート単位2.0重量%と、ビニルプロピオナール単位80重量%と、を含んでなるポリビニルプロピオナールが得られた。粘度(DIN53105;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)は、10mPasであった。

比較例5:

粘度(DIN53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)2.5mPasを有する完全けん化ビニルアセテートホモポリマーを用い、実施例4の操作を反復した。

これにより、ビニルアルコール単位19.3重量%と、ビニルアセテート単位2.0重量%と、ビニルプロピオナール単位78.7重量%と、を含んでなるポリビニルプロピオナールが得られた。粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)は、15.9mPasであった。

実施例5:

1-メチルビニルアセテートとビニルアセテートとの比が10/90であるコポリマーを完全けん化することにより調製したコポリマーポリビニルアルコールを使用した以外は、実施例1の操作を反復した。

実施例6:

1-メチルビニルアセテートとビニルアセテートとの比が30/70であるコポリマーを完全けん化することにより調製したコポリマーポリビニルアルコール

を使用した以外は、実施例1の操作を反復した。

#### 実施例7～12

アセタール化に種々の量のブチルアルデヒドを使用し、実施例1の操作を反復した：

実施例	7	8	9	10	11	12
ブチルアルデヒドの量[m <sup>l</sup> ]	200	190	180	170	160	150

実施例1～12及び比較例1～5の原料及び生成物の特性決定を、表3にまとめて示す。

#### 測定方法：

##### 1. ポリビニルアセタール溶液の動的粘度（溶液粘度）の測定：

エタノール90.00±0.01gとポリビニルアセタール10.00±0.01gとを、すり合わせ栓を備えた250ml三角フラスコに秤量し、シェーカー中50℃で完全に溶解した。続いて、溶液を、20℃に冷却し、動的粘度（DIN53015；ヘプラー法）を、ボール3を用いて20℃で測定した。

##### 2. ビニルアルコール含量の測定：

ポリビニルアセタール中の1-メチルビニルアルコール基とビニルアルコール基の含量を、ヒドロキシル基をピリジン及び4-ジメチルアミノピリジンの存在下で無水酢酸によりアセチル化することにより測定した。

このために、ポリビニルブチラール1g±0.001gを、ピリジン24ml及び4-ジメチルアミノピリジン0.04gに、50℃で2時間かけて溶解した。25℃に冷却後、ピリジンと無水酢酸との混合物（87/13容積部）10mlを、溶液に添加し、得られた溶液を、1時間十分に混合した。続いて、ピリジン/水の混合物（5/1容積部）30mlを添加し、得られた混合物を、さらに

1時間振とうした。次に、混合物を、メタノール性0.5N KOHで滴定してpH7とした。

#### 計算：

(1-メチル) ビニルアルコール (重量%) =  $[(100 \times M_w) / 2000] \times (\text{ブランク ml} - \text{試料 ml})$  (但し、 $M_w$  = ポリマーの反復単位当たりの平均分



子量)

### 3. ポリビニルアルコール溶液の粘度の測定：

原料として使用した完全けん化ビニルアセテート又は1-メチルビニルアセテート／ビニルアセテートポリマーの粘度の測定を、ポリビニルアセタールの動的粘度の測定に類似した方法（4%濃度水溶液のみを使用）により実施した。

### 4. カップから流れ出るまでの時間による粘度の測定：

測定を、オリフィス4mmのカップを用いて、DIN53211-4に準じて実施した。

実施例及び比較例で得られた生成物の溶液粘度の測定結果：

溶液粘度：

比較例1で得られたポリビニルブチラールの10%濃度エタノール溶液の溶液粘度は、14.24mPasであった。実施例1で得られた本発明によるポリビニルブチラールの溶液の溶液粘度は、使用ポリビニルアルコールの分子量が同等なものであるにもかかわらず、8.22mPasまで著しく減少した。

比較例2で得られたポリビニルブチラールの10%濃度エタノール溶液の溶液粘度は、116mPasであった。実施例2で得られたポリビニルブチラールの溶液の溶液粘度は、使用ポリビニルアルコールの分子量とOH含量が同じであるにもかかわらず、62.6mPasまで著しく減少した。

粘度の固形分依存性：

固形分20重量%、25重量%、30重量%、35重量%及び40重量%のエチルアセテート溶液を、実施例1から得られたポリビニルブチラール及び比較例1から得られたポリビニルブチラールの各々から調製し、粘度の固形分依存性を、DIN53211-4に準じて測定した。得られた結果を、以下に示す：

固形分(%)	20	25	30	35	40
カップから流れ出るまでの時間					
、実施例1 (秒)	15	19	29	67	85
カップから流れ出るまでの時間					
、比較例1 (秒)	30	71	199	*	*

\* = 粘度の測定が不可能。

特に、高固形分で、本発明の変性ポリビニルブチラールは、同じOH価及び同じ分子量を有する従来のポリビニルブチラールよりも、粘度が顕著に低い溶液が得られる。

印刷インク配合物における使用試験：

実施例1で得られた変性ポリビニルブチラールを、印刷インク配合物（1-メチルビニルアルコール／ビニルアルコール単位15.8重量%と、1-メチルビニルアセテート／ビニルアセテート単位2.0重量%と、（メチル）ビニルブチラール単位82.2重量%とを含んでなり、10%濃度エタノール溶液の溶液粘度が8.22mPasである、ポリビニルブチラール）におけるバインダーとしての適性について試験した。

比較のために、以下の特性を有する市販のポリビニルブチラール（Wacker-Chemie社製Pioloform BN）を使用した：

ビニルアルコール含量18重量%、ビニルアセテート含量2重量%、ビニルブチラール含量80重量%及び10%濃度エタノール溶液の溶液粘度15.0mPasのポリビニルブチラール。

印刷物の光沢、透明性及び被覆力を測定するために、以下の処方による印刷イ

ンクを使用した：

成分：	重量 %
遅延剤（メトキシプロパノール）	9.3
溶媒（エタノール又はエチルアセテート）	74.0
バインダー（ポリビニルブチラール）	9.2
顔料	7.5

使用顔料：

パーマネントイエローP-GRL04（Hoechst社製）又は二酸化チタン2065（Kronos社製）。

使用試験法：

1. 光沢の測定：

光沢を測定するために、印刷インクを、ドクターブレードを用いて、標準紙（APCOII/II、 $150\text{ g/m}^2$ ）に $12\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ（湿潤）に塗布した。乾燥（ $23^\circ\text{C}$ 及び相対大気湿度 $50\%$ で $24$ 時間）後、光沢（反射率計値）を、反射率計（Micro Tri Gloss/Byk Gardner）を用いて、DIN67530に準じて測定した。

## 2. 透明性と被覆力の測定：

透明性と被覆力を評価するために、印刷インクを、ドクターブレードを用いて、標準紙（APCOII/II、 $150\text{ g/m}^2$ ）に $12\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ（湿潤）に塗布した。乾燥（ $23^\circ\text{C}$ 及び相対大気湿度 $50\%$ で $24$ 時間）後、水希釈性透明ワニス（ポリアクリレート系）を $12\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ（湿潤）に塗布した。再び乾燥（ $23^\circ\text{C}$ 及び相対大気湿度 $50\%$ で $24$ 時間）後、透明性及び被覆力を、比較標準（st）に対する以下の評価スケールを用いて、目視評価した：

1 = 同様、2 = 多少、3 = それとわかる、4 = 著しい、5 = 実質的、co = より大きな被覆力、tra = より透明。

光沢測定、透明性の測定及び被覆力の測定の結果を、表1にまとめて示す：

パーマネントイエローを含有する処方では、本発明により変性されたポリビニルブチラールを含有する印刷インクの光沢及び透明性は、通常のポリビニルブチラールを含有する処方に匹敵するものである。

酸化チタンを含有する処方では、本発明のポリビニルブチラールにより、顕著に向上した光沢及び透明性が得られる。

表 1

パーマネントイエローP-GRL04のエチルアセテート溶液：

ポリビニルブチラール	光沢（ $60^\circ\text{C}$ 、白色）	透明性（%）	被覆力（目視）
実施例1	43.5	96.2	2 co
Pioloform BN 18	43.7	96.7	標準

二酸化チタン2065エタノール溶液：

ポリビニルブチラール	光沢（ $60^\circ\text{C}$ 、白色）	透明性（%）	被覆力（目視）
------------	-----------------------------	--------	---------

ール 黒色)

実施例 1	32.8	84.2	2 tra
Pioloform BN 18	31.9	82.9	標準

二酸化チタン 2065 エチルアセテート溶液：

ポリビニルブチラ 光沢 (60℃、 透明性 (%) 被覆力 (目視  
)

ール 黒色)

実施例 1	43.4	81.9	1 co
Pioloform BN 18	34.8	80.9	標準

印刷インク配合物の粘度及び保存安定性を、以下の高ピグメント濃度処方を用いて試験した：

成分：	重量 %
遅延剤 (メトキシプロパノール)	4.3
溶媒 (エタノール又はエチルアセテート)	73.0
バインダー (ポリビニルブチラール)	10.7
顔料 (パーマネントイエロー P-GRL 04)	12.0
	100.0
接着促進剤 (H <sub>2</sub> O 非含有 Polym in)	3.0

保存安定性の測定：

保存安定性を、印刷インク配合物の混合直後の粘度及び標準条件下 (23℃、

相対大気湿度 50%) で 7 日間保存した後の粘度を測定することにより、測定した。粘度は、回転粘度計により測定した。結果を、表 2 にまとめて示す。

表 2

ポリビニルブチラール	粘度 直後 (mPa s)	粘度 7 日後 (mPa s)
)		

エタノール溶液：

実施例 1 (接着促進剤なし)	260	330
-----------------	-----	-----

実施例1 (P o y m i n 3 % 含有	319	404
P i o l o f o r m B N 1 8	415	574
(接着促進剤なし)		
P i o l o f o r m B N 1 8	829	893
(P o l y m i n 3 % 含有)		
エチルアセテート溶液:		
実施例1 (接着促進剤なし)	489	404
実施例1 (P o y m i n 3 % 含有	595	489
P i o l o f o r m B N 1 8	659	744
(接着促進剤なし)		
P i o l o f o r m B N 1 8	測定不可	測定不可
(P o l y m i n 3 % 含有)		

接着促進剤含有及び接着促進剤非含有印刷インク配合物の保存安定性は、本発明により変性したポリビニルブチラールを使用したときには、通常のポリビニルブチラールバインダーを含有する配合物を用いたときよりも、顕著によかった。

表 3

実施例	IPC (重量%)	PVOH のK値	PVOHの粘度 (mPas)	PVOHの分子量 (SEC法)		アルデヒド	VOH含量 (重量%)	PVACOの粘度 (mPas)	PVACの分子量 (SEC法)		
				Mw	Mn				Mw	Mn	U
実施例1	20	30.2	2.3	23000	9300	2.4 アチル-	16.7	8.2	23000	8200	2.8
比較例1	0	28.1	2.1	15000	6400	2.3 アチル-	19.4	14.2	14300	5900	2.4
比較例3	0	31.1	2.5	26000	10800	2.4 アチル-	18.4	18.9	25700	10000	2.6
実施例2	10	45.6	5.5	74000	23700	3.1 アチル-	17.4	62.6			
比較例2	0	44.1	5.5	71000	23000	3.1 アチル-	17.6	116.0			
実施例3	20		2.3	23000	9300	2.4 アセト-	10.9	12.0			
比較例4	0		2.5	26000	10800	2.4 アセト-	11.2	22.6			
実施例4	20		2.3	23000	9300	2.4 プロピオン-	18.0	10.0			
比較例5	0		2.5	26000	10800	2.4 プロピオン-	19.3	15.9			
実施例5	10	28.6	2.2			アチル-	16.1	7.7			
実施例6	30	30.0	2.3			アチル-	15.1	9.6			
実施例7	20		2.3			アチル-	12.6	8.3			
実施例8	20		2.3			アチル-	13.8	8.6			
実施例9	20		2.3			アチル-	14.4	7.8			
実施例10	20		2.3			アチル-	15.3	8.3			
実施例11	20		2.3			アチル-	17.1	9.2			
実施例12	20		2.3			アチル-	18.8	9.3			

IPC (重量%) : 1-メチルビニルアセテート／アルコール単位の割合。

PVOHのK値 : 1-メチルビニルアルコール／ビニルアルコールコポリマー  
又はポリビニルアルコールのフィケンチャーK値(粘度法測定)。

PVOHの粘度 : ヘプラー法による 1-メチルビニルアルコール／ビニルアル

コールコポリマー又はポリビニルアルコールの4%濃度水溶液の粘度。

PVOHの分子量：ポリスチレン標準に対するSEC（サイズ排除クロマトグラフィー）より測定した、ビストリメチルシリルアセトアミドでシリル化した1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコールコポリマー又はポリビニルアルコールの分子量（重量平均 $M_w$ 、数平均 $M_n$ 及び非均一性 $U$ ）。

VOH含量：ポリビニルアセタールの1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコール含量

PVACの粘度：ヘプラー法によるポリビニルアセタールの10%濃度エタノール溶液の粘度。

PVACの分子量：ポリスチレン標準に対するSEC（サイズ排除クロマトグラフィー）より測定した、ポリビニルアセタールの分子量（重量平均 $M_w$ 、数平均 $M_n$ 及び非均一性 $U$ ）。

実施例1の結果と比較例3の結果との比較から、1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコールコポリマー及び本発明による方法を用いたビニルアルコールポリマー類と同等の分子量、同等の $K$ 値及び同じ粘度を有するポリビニルアルコールのブチルアルデヒドによるアセタール化により、同等の分子量の場合、溶液粘度が顕著に減少したポリビニルブチラールが得られることが明らかである。

実施例3と比較例4との比較及び実施例4と比較例5との比較から、本発明は、アセトアルデヒド及びプロピオンアルデヒドを用いたアセタール化にも適用されることが明らかである。

実施例7～12では、種々の量のブチルアルデヒドをアセタール化に使用した。得られた結果から、請求の範囲に記載のポリビニルアセタールの場合には、溶液濃度は、広範囲にわたってビニルアルコール含量とは無関係であることが明らかである。

## 【手続補正書】

【提出日】 1999年1月5日 (1999. 1. 5)

## 【補正内容】

## 明細書

## 低溶液粘度を有する変性ポリビニルアセタール

本発明は、変性ポリビニルアセタール、それらの製造方法及びそれらの使用に関する。

ポリビニルアセタールを、対応するポリビニルアルコールから、対応するアルデヒドとのポリマー類似反応により調製することが、1924年以来知られており、そのとき以来、対応するポリビニルアセタールを調製するために、数多くのアルデヒドが使用されてきた。ポリビニルアセタールは、三段階法（ポリビニルアセテート→ポリビニルアルコール→ポリビニルアセタール）で調製され、ビニルアセタール基だけでなくビニルアルコール及びビニルアセテート単位を含有するものが得られる。以下において、変性ポリビニルアセタールは、上記三単位の他にさらなる単位を含有するものである。特に、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール及びポリビニルブチラールは、商業的に重要となった。

ポリビニルアセタールの最も大きな用途分野は、可塑化されたポリビニルブチラールフィルムが窓ガラスの中間層として使用される、自動車構造体用及び建築物における安全ガラスの製造である。また、変性ポリビニルブチラール、例えば、EP-A-368832に記載のスルホネート基含有ポリビニルブチラールも、この用途に提案された。

アミノ基で変性したポリビニルブチラールは、EP-A-461399から公知である。これらは、沈殿剤として使用されている。

ポリビニルブチラールのさらなる用途分野は、耐食皮膜における使用である。このために、EP-A-505939 (US-A5236999) は、ケト基含有アルデヒド由来のアセタール基によって架橋ができる変性ポリビニルブチラールの使用を提案している。

とりわけ、良好な顔料結合力により、ポリビニルブチラールは、表面塗料におけるバインダー、特に印刷インクにおけるバインダー、としても使用される。こ



の用途では、できるだけ高いバインダー含有で高固形分を有するインクを製造で

きるようにするために、ポリビニルブチラルの有機溶液ができるだけ低い溶液粘度を有する必要がある。

従来技術では、ポリビニルブチラルの溶液粘度は、ポリビニルブチラルの製造原料として低分子量又は低重合度のポリビニルアセテートを用いることにより、分子量によって調整される。印刷インク用顔料製造にキャリア物質として低分子量ポリビニルブチラルを使用することは、例えば、DE-B 2 6 4 3 0 7 6 (US-A 4 1 3 0 5 3 9) に記載されている。これに伴う欠点は、低分子量完全けん化ポリビニルアルコールの溶液が、とりわけゲル化する傾向があり、したがって少なくとも50℃の温度で取り扱わなければならないので、低分子量ポリビニルアルコールからアセタールを形成することにより低分子量ポリビニルブチラルを調製する際にかなりの問題が生じることである。

本発明の目的は、ポリビニルアセタール中のビニルアルコール含量が同等であり(一般的に10～28重量%)、また出発物質として使用されるポリビニルアルコールで比較したときに、その分子量が同等である場合、従来のポリビニルアセタールよりも溶液粘度が低く且つ保存安定性が高いポリビニルアセタールを提供することである。

驚くべきことに、ビニルアセテート単位と1-アルキルビニルアセテート単位とを含有するコポリマーのけん化及びアセタール化により調製されるポリビニルアセタールが、同等のビニルアルコール含量及び分子量を有するけん化ポリビニルアセテートのアセタール化により調製されるポリビニルアセタールよりも、例えばエタノール中の溶液粘度が顕著に低いことが判明した。さらに、このようなコポリマーポリビニルアルコールの水溶液は、室温での保存寿命に限界がない。

本発明によれば、1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテートを1/99～40/60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテート共重合体をけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-アルキルビニルアルコール単位を含んでなるけん化物を、炭素数1～6の脂肪族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び/又は有機媒体

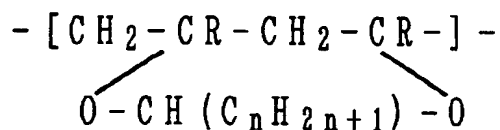
中でアセタール化することにより得ることのできる変性ポリビニルアセタール、が提供される。

適当な炭素数1～6の脂肪族アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド及び好ましくはブチルアルデヒドが挙げられる。

適当なアルキル基は、メチル基、エチル基及びn-プロピル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>基であり、好ましくはメチル基である。

変性ポリビニルアセタールは、

a) 式



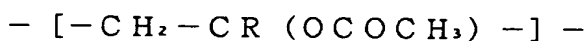
で表されるビニルアセタール単位50～89.5重量%と、

b) 式



で表されるビニルアルコール単位10～30重量%と、

c) 式



で表されるビニルアセテート単位0.5～20重量%と、

を含んでなり(式中、RはH又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル基であり、nは0～5である)、前記ビニルアルコール単位b)及びビニルアセテート単位c)は、各々、1-アルキルビニルアルコール/ビニルアルコール及び1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテートを、重量比1/99～40/60で含んでなる。

最も好ましいポリビニルアセタールは、ビニルアセタール単位a) 55～89重量%と、ビニルアルコール単位b) 10～25重量%と、ビニルアセテート単位c) 1～20重量%と、を含んでなる。1-アルキルビニルアルコール/ビニルアルコール重量比及び1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテート重量

比は、好ましくは、各々10/90~20/80である。好ましいビニルアセタール単位は、ビニルホルマール( $n=0$ )、ビニルアセタール( $n=1$ )、ビニルプロピオナール( $n=2$ )、最も好ましくはビニルブチラール( $n=3$ )である。

必要に応じて、ポリビニルアセタールは、追加のモノマー単位1~5重量%をさらに含んでなる。このような単位としては、例えば、カルボキシル官能モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸及びクロトン酸、並びにアミド官能モノマー、例えば、アクリルアミド及びメタクリルアミドが挙げられる。

変性ポリビニルアセタールの粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)は、6~600mPasであり、好ましくは6~14mPasである。

さらに、本発明によれば、1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテートを1/99~40/60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーをけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-アルキルビニルアルコール単位を含んでなるけん化物を、炭素数1~6の脂肪族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び/又は有機媒体中でアセタール化することを含んでなる、変性ポリビニルアセタールの製造方法が提供される。

アルキル変性ポリビニルアセタールを調製するために、(1-アルキル)ビニルアルコール単位を少なくとも80重量%含有する、部分的又は完全にけん化されたビニルアセテートコポリマーが使用される。本発明の目的の場合、「完全にけん化された」とは、(1-アルキル)ビニルアルコール含量が98~100重量%である、ポリマーを意味する。適当な1-アルキルビニルアセテートは、飽和 $C_1$ ~ $C_4$ アルキル基を含有するものである。好ましくは、1-メチルビニルアセテート(イソプロペニルアセテート)とビニルアセテートとの部分的又は完全にけん化されたコポリマーである。1-アルキルビニルアセテートとビニルアセテートとの部分的又は完全にけん化されたコポリマーは、例えば、繊維用接着剤として使用されているDE-A3932027(Derwent Abstract AN91-095470)から公知である。

部分的又は完全にけん化されたビニルアセテートコポリマーを調製するために、ビニルアセテートと1-アルキルビニルアセテートとを、特定の1-アルキルビニルアセテート／ビニルアセテート重量比、1／99～40／60、好ましくは10／90～20／80、で共重合させる。必要に応じて、モノマーの総重

量基準で、1～5重量%のさらなるモノマー、例えば、カルボキシル基又はアミド基を含有するモノマー、を共重合できる。

重合は、公知の方法、好ましくは塊状重合、又は有機溶媒中、特に好ましくはアルコール溶液中での重合、により実施される。適当な溶媒及び調節剤には、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール及びイソプロパノールがある。重合は、60～100℃の温度での還流下で実施され、通常のラジカル開始剤の添加によって開始される。通常の開始剤には、例えば、シクロヘキシルペルオキシジカーボネート等のパーカーボネートがある。分子量は、調節剤を添加することによる公知の方法、溶媒含有による公知の方法、開始剤濃度を変化させることによる公知の方法、及び温度を変化させることによる公知の方法、により調製できる。好ましい方法は、分子量（重量平均Mw）を5,000～100,000に設定することである。重合の完了後、溶媒と過剰のモノマー及び調節剤を、留去する。

（1-アルキル）ビニルアセテート単位のけん化は、自体公知の方法、例えば、酸又は塩基を添加しながらのアルカリ性又は酸性条件下でのベルト又はニーダー法により実施する。1-アルキルビニルアセテートービニルアセテートコポリマーは、好ましくはアルコール、例えばメタノール、に入れて、固形分30～70%とする。好ましくは、加水分解を、塩基性条件下、例えばNaOH、KOH又はNaOCH<sub>3</sub>を添加することにより、実施する。塩基の使用量は、一般的に、アセテート単位基準で1～5モル%である。加水分解は、30℃～60℃の温度で実施する。加水分解の完了後、溶媒を留去する。

部分的又は完全にけん化された1-アルキルビニルアセテートービニルアセテートコポリマーの残留（1-アルキル）ビニルアセテート含量は、0.5～20重量%、好ましくは1～5重量%（各々コポリマーの総重量基準）、である。好ま

しくは、部分的又は完全にけん化された1-メチルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーである。粘度(DIN 53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)は、1~30mPas、好ましくは1~2.5mPasであり、部分的又は完全にけん化された1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーの分子量又は重合度の尺度としての役割を果たす。

アセタール化するために、部分的又は完全にけん化された1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーを、好ましくは、水性媒体に入れる。水溶液の固形分は、通常5~30%とする。アセタール化は、酸触媒、例えば、塩酸、硫酸又はリン酸、の存在下で実施する。溶液のpHは、20%濃度塩酸を添加することにより、<1とするのが好ましい。

触媒の添加後、溶液を、好ましくは-10℃~+30℃に冷却し、アルデヒドを添加することにより、アセタール化反応を開始する。炭素数1~6の脂肪族アルデヒドからなる群から選択される好ましいアルデヒドは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドであり、最も好ましくはブチルアルデヒドである。添加量は、所望のアセタール化度に依存する。アセタール化は、ほぼ完全に転化するまで進行するので、添加すべき量は、単純な化学量論計算により求めることができる。アルデヒドの添加後、20℃~60℃に混合物を温め、且つ長時間、好ましくは1~6時間攪拌させることにより、アセタール化を完了させ、粉末状反応生成物を濾過により単離する。

出発物質として使用されるポリビニルアルコールが同等分子量及び同等OH価である場合、従来公知のポリビニルアセタールと比較して、溶液粘度が顕著に減少したポリビニルアセタールを本発明の方法により得ることができる。例えば、粘度(DIN 53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)が2~30mPasである従来のポリビニルアルコールによるアセタール化では、粘度(DIN 53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)が15~1200mPasであるポリビニルブチラールが得られる。これに対して、同粘度(DIN 53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)2~30mPasを有する1-メチルビニルアルコール-ビニルアルコールコポリマーの本発明の方法のブチルアルデヒドによ

るアセタール化では、溶液粘度（DIN53015；ヘプラー法；10%濃度エタノール溶液）が6～600mPasと顕著に減少したポリビニルブチラールが得られる。このように、本発明のアルキル変性ポリビニルブチラールにより、はじめて溶液粘度（DIN53015；ヘプラー法；10重量%濃度エタノール溶液）が<10mPasであるポリビニルブチラールを得ることが可能となった。

はじめに述べたように、とりわけ印刷インク工業において、同等又はより高い

バインダー含量で、高固形分を有する有用な印刷インクを製造するために、溶液粘度ができるだけ低いバインダーが必要とされている。本発明の変性ポリビニルアセタール、特にポリビニルブチラール、の溶液の固有粘度が低いこと、及びそれを用いて製造された印刷インク配合物が高保存安定性を有することから、これらは、印刷インク組成物に使用するのに特に適当である。

印刷インクに本発明の変性ポリビニルアセタールを使用する場合、印刷インク配合物の粘度を変化させないままで、従来技術によるポリビニルアセタールを使用するときよりも高いバインダー含量を用いることができる。これにより、バインダー含量がより高いので、光沢のより高い印刷インクが得られる。驚くべきことに、表2に示すように、変性ポリビニルアセタールは、さらに印刷インク配合物の保存安定性（一定粘度の維持）を向上することができることも判明した。

適当な印刷インク配合物は、当業者には公知であり、一般的に、5～20重量%の顔料（例えばジアゾ又はフタロシアニン顔料）、5～15%のポリビニルアセタールバインダー、溶媒（例えば、エタノール等のアルコール又はエチルアセテート等のエステル）とを含んでなる。必要に応じて、さらなる添加剤（例えば接着促進剤、遅延剤、可塑剤）及び他の添加剤（例えば充填剤又はワックス類）も存在させてもよい。

本発明により変性されたポリビニルアセタールのさらなる用途分野には、腐食抑制剤におけるバインダーとしての使用がある。この場合には、芳香族溶媒への溶解度が向上することと、必要バインダー量が少なくなるので揮発性有機化合物の放出（VOC放出）が少なくなることの利点を得られる。変性ポリビニルアセタールは、セラミック工業におけるバインダーとして、とりわけ生セラミック体

のバインダーとしても適当である。また、射出成形（粉末射出成形）におけるセラミック粉末及び金属粉末用バインダーとして、及び缶の内部皮膜用バインダーとして、必要に応じてエポキシ樹脂等の架橋剤と組み合わせて使用するのにも、有用である。

以下、実施例により、本発明を説明する：

実施例 1：

還流冷却器と、計量導入装置と、アンカースターラを取り付けた120リットル反応器において、フィケンチャーK値が27である、ビニルアセテートとイソプロペニルアセテートとのコポリマー（80/20）20kgを、メタノール60kgに60℃で溶解した。完全に溶解後、45%濃度メタノール性NaOH溶液800mlを、計量導入した。2時間後、濃酢酸を用いてpHを約7に調整し、沈殿した生成物を、吸引濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた生成物の分析値は、以下の通りである：固形分98.7%；残留アセテート含量：2%；ヘプラー法(DIN53015)による4%濃度水溶液の粘度：2.3mPas。

6リットルガラス反応器に、蒸留水2715mlと、20%濃度HCl 1114mlと、完全けん化1-メチルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーの20%濃度水溶液1172mlを入れた。初期装入物を30分間かけて-4℃に冷却し、-4℃にあらかじめ冷却したn-ブチルアルデヒド182mlを、3分間かけて添加した。内部反応温度が0℃まで上昇した。内容物を、数分内に、再び-4℃に冷却した。最初は透明であった混合物が、アルデヒドを添加するとすぐに乳白色となった。生成物が、たった5～7分間後に沈殿した。反応時間1時間後、温度を3時間かけて22℃に増加し、この温度を、さらに2時間保持した。次に、生成物を、吸引濾過し、濾液が中性となるまで蒸留水で洗浄した。続いて、減圧下で、最初に22℃で固形分が少なくとも98%となるまで乾燥した後40℃で乾燥した。

これにより、1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコール単位16.7重量%と、1-メチルビニルアセテート/ビニルアセテート単位2.0重量%と、

(メチル) ビニルブチラール単位 81.3 重量%と、を含んでなる変性ポリビニルブチラールが得られた。粘度 (DIN 53015; ヘプラー法; 10%濃度エタノール溶液) は、8.22 mPa sであった。

比較例 1:

アセタール化用の初期装入物に使用するポリビニルアルコールが、ビニルアセテート単位の残留含量 2 重量%、粘度 (DIN 53015; ヘプラー法; 4%濃

度水溶液) 2.1 mPa s を有する完全けん化ビニルアセテートホモポリマーの 20%濃度水溶液であった以外は、実施例 1 の操作を反復した。

これにより、ビニルアルコール単位 19.4 重量%と、ビニルアセテート単位 2.0 重量%と、ビニルブチラール単位 78.6 重量%と、を含んでなるポリビニルブチラールが得られた。粘度 (DIN 53015; ヘプラー法; 10%濃度エタノール溶液) は、14.24 mPa sであった。

実施例 2:

アセタール化に使用した初期装入物が、蒸留水 2173 ml と、20%濃度 HCl 855 ml と、完全けん化 1-メチルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマー (1-メチルビニルアセテート含量: 10 重量%) の 20%濃度水溶液 1250 ml とからなるものであった以外は、実施例 1 の操作を反復した。完全けん化コポリマーは、1-メチルビニルアセテート又はビニルアセテート単位の残留含量が 2 重量%であり、粘度 (DIN 53015; ヘプラー法; 4%濃度水溶液) は、5.5 mPa sであった。初期装入物を、30 分間かけて 0℃に冷却した。さらなる操作は、実施例 1 と同様にした。

これにより、1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコール単位 17.4 重量%と、1-メチルビニルアセテート/ビニルアセテート単位 2.0 重量%と、(メチル) ビニルブチラール単位 80.6 重量%と、を含んでなるポリビニルブチラールが得られた。粘度 (DIN 53015; ヘプラー法; 10%濃度エタノール溶液) は、62.6 mPa sであった。

比較例 2:

初期装入物に使用するポリビニルアルコールが、ビニルアセテート単位の残留



含量2重量%、粘度(DIN53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)5.6 mPasを有する完全けん化ビニルアセテートホモポリマーの20%濃度水溶液であった以外は、実施例2の操作を反復した。

これにより、ビニルアルコール単位17.6重量%と、ビニルアセテート単位2.0重量%と、ビニルブチラール単位80.4重量%と、を含んでなるポリ

ビニルブチラールが得られた。粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)は、116 mPasであった。

#### 比較例3:

初期装入物に使用するポリビニルアルコールが、粘度(DIN53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)2.5 mPasを有する完全けん化ビニルアセテートホモポリマーの20%濃度水溶液であった以外は、実施例1の操作を反復した。

これにより、ビニルアルコール単位18.4重量%と、ビニルアセテート単位2.0重量%と、ビニルブチラール単位79.6重量%と、を含んでなるポリビニルブチラールが得られた。粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)は、18.9 mPasであった。

#### 実施例3:

アセトアルデヒド237 mlをアセタール化に使用した以外は、実施例1の操作を反復した。沈殿温度は、10℃であった。2時間後、混合物を、35℃で1時間加熱した。次に、これを、20℃に冷却し、吸引濾過し、生成物を中性となるまで洗浄した。

これにより、1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコール単位10.9重量%と、1-メチルビニルアセテート/ビニルアセテート単位2.0重量%と、ビニルアセタール単位87.1重量%と、を含んでなるポリビニルアセタールが得られた。粘度(DIN53015;ヘブラー法;10%濃度エタノール溶液)は、12 mPasであった。

#### 比較例4

初期装入物に、粘度(DIN53015;ヘブラー法;4%濃度水溶液)2.

5 m P a s を有する完全けん化ビニルアセテートホモポリマーを用い、実施例 3 の操作を反復した。

これにより、ビニルアルコール単位 11.2 重量%と、ビニルアセテート単位 2.0 重量%と、ビニルアセタール単位 86.8 重量%と、を含んでなるポリビニルアセタールが得られた。粘度 (D I N 5 3 0 1 5 ; ヘプラー法 ; 10 % 濃度エタノール溶液) は、22.6 m P a s であった。

実施例 4 :

プロピオンアルデヒド 159 m l をアセタール化に使用した以外は、実施例 1 の操作を反復した。沈殿温度は、 $-6^{\circ}\text{C}$  であった。2 時間後、混合物を、 $22^{\circ}\text{C}$  に加熱した。次に、これを吸引濾過し、生成物を中性となるまで洗浄した。これにより、1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコール単位 18 重量%と、1-メチルビニルアセテート/ビニルアセテート単位 2.0 重量%と、ビニルプロピオナール単位 80 重量%と、を含んでなるポリビニルプロピオナールが得られた。粘度 (D I N 5 3 1 0 5 ; ヘプラー法 ; 10 % 濃度エタノール溶液) は、10 m P a s であった。

比較例 5 :

粘度 (D I N 5 3 0 1 5 ; ヘプラー法 ; 4 % 濃度水溶液) 2.5 m P a s を有する完全けん化ビニルアセテートホモポリマーを用い、実施例 4 の操作を反復した。

これにより、ビニルアルコール単位 19.3 重量%と、ビニルアセテート単位 2.0 重量%と、ビニルプロピオナール単位 78.7 重量%と、を含んでなるポリビニルプロピオナールが得られた。粘度 (D I N 5 3 0 1 5 ; ヘプラー法 ; 10 % 濃度エタノール溶液) は、15.9 m P a s であった。

実施例 5 :

1-メチルビニルアセテートとビニルアセテートとの比が 10/90 であるコポリマーを完全けん化することにより調製したコポリマーポリビニルアルコールを使用した以外は、実施例 1 の操作を反復した。

実施例 6 :

1-メチルビニルアセテートとビニルアセテートとの比が30/70であるコポリマーを完全けん化することにより調製したコポリマーポリビニルアルコールを使用した以外は、実施例1の操作を反復した。

#### 実施例7～12

アセタール化に種々の量のブチルアルデヒドを使用し、実施例1の操作を反復した：

実施例	7	8	9	10	11	12
ブチルアルデヒドの量 [ml]	200	190	180	170	160	150

実施例1～12及び比較例1～5の原料及び生成物の特性決定を、表3にまとめて示す。

#### 測定方法：

##### 1. ポリビニルアセタール溶液の動的粘度（溶液粘度）の測定：

エタノール90.00±0.01gとポリビニルアセタール10.00±0.01gとを、すり合わせ栓を備えた250ml三角フラスコに秤量し、シェーカー中50℃で完全に溶解した。続いて、溶液を、20℃に冷却し、動的粘度（DIN53015；ヘプラー法）を、ボール3を用いて20℃で測定した。

##### 2. ビニルアルコール含量の測定：

ポリビニルアセタール中の1-メチルビニルアルコール基とビニルアルコール基の含量を、ヒドロキシル基をピリジン及び4-ジメチルアミノピリジンの存在下で無水酢酸によりアセチル化することにより測定した。

このために、ポリビニルブチラール1g±0.001gを、ピリジン24ml及び4-ジメチルアミノピリジン0.04gに、50℃で2時間かけて溶解した。25℃に冷却後、ピリジンと無水酢酸との混合物（87/13容積部）10m

lを、溶液に添加し、得られた溶液を、1時間十分に混合した。続いて、ピリジン/水の混合物（5/1容積部）30mlを添加し、得られた混合物を、さらに1時間振とうした。次に、混合物を、メタノール性0.5N KOHで滴定してpH7とした。

計算：

(1-メチル) ビニルアルコール (重量%) =  $[(100 \times M_w) / 2000] \times (\text{プランク ml} - \text{試料 ml})$  (但し、 $M_w$  = ポリマーの反復単位当たりの平均分子量)

### 3. ポリビニルアルコール溶液の粘度の測定:

原料として使用した完全けん化ビニルアセテート又は1-メチルビニルアセテート/ビニルアセテートポリマーの粘度の測定を、ポリビニルアセタールの動的粘度の測定に類似した方法(4%濃度水溶液のみを使用)により実施した。

### 4. カップから流れ出るまでの時間による粘度の測定:

測定を、オリフィス4mmのカップを用いて、DIN53211-4に準じて実施した。

実施例及び比較例で得られた生成物の溶液粘度の測定結果:

溶液粘度:

比較例1で得られたポリビニルブチラールの10%濃度エタノール溶液の溶液粘度は、14.24 mPa sであった。実施例1で得られた本発明によるポリビニルブチラールの溶液の溶液粘度は、使用ポリビニルアルコールの分子量が同等なものであるにもかかわらず、8.22 mPa sまで著しく減少した。

比較例2で得られたポリビニルブチラールの10%濃度エタノール溶液の溶液粘度は、116 mPa sであった。実施例2で得られたポリビニルブチラールの溶液の溶液粘度は、使用ポリビニルアルコールの分子量とOH含量が同じである

にもかかわらず、62.6 mPa sまで著しく減少した。

粘度の固形分依存性:

固形分20重量%、25重量%、30重量%、35重量%及び40重量%のエチルアセテート溶液を、実施例1から得られたポリビニルブチラール及び比較例1から得られたポリビニルブチラールの各々から調製し、粘度の固形分依存性を、DIN53211-4に準じて測定した。得られた結果を、以下に示す:

固形分(%)	20	25	30	35	40
カップから流れ出るまでの時間					
、実施例1 (秒)	15	19	29	67	85

カップから流れ出るまでの時間

、比較例 1 (秒)	30	71	199	*	*
------------	----	----	-----	---	---

\* = 粘度の測定が不可能。

特に、高固形分で、本発明の変性ポリビニルブチラールは、同じOH価及び同じ分子量を有する従来のポリビニルブチラールよりも、粘度が顕著に低い溶液が得られる。

印刷インク配合物における使用試験：

実施例 1 で得られた変性ポリビニルブチラールを、印刷インク配合物（1-メチルビニルアルコール／ビニルアルコール単位 15.8 重量％と、1-メチルビニルアセテート／ビニルアセテート単位 2.0 重量％と、（メチル）ビニルブチラール単位 82.2 重量％とを含んでなり、10%濃度エタノール溶液の溶液粘度が 8.22 mPa s である、ポリビニルブチラール）におけるバインダーとしての適性について試験した。

比較のために、以下の特性を有する市販のポリビニルブチラール（Wacker-Chemie 社製 Pioloform BN）を使用した：

ビニルアルコール含量 18 重量％、ビニルアセテート含量 2 重量％、ビニルブチラール含量 80 重量％及び 10%濃度エタノール溶液の溶液粘度 15.0 m

Pa s のポリビニルブチラール。

印刷物の光沢、透明性及び被覆力を測定するために、以下の処方による印刷インクを使用した：

成分：	重量 %
遅延剤（メトキシプロパノール）	9.3
溶媒（エタノール又はエチルアセテート）	74.0
バインダー（ポリビニルブチラール）	9.2
顔料	7.5

使用顔料：

パーマネントイエロー P-GRL 04（Hoechst 社製）又は二酸化チタン 2065（Kronos 社製）。

## 使用試験法：

## 1. 光沢の測定：

光沢を測定するために、印刷インクを、ドクターブレードを用いて、標準紙（APCOII/II、 $150\text{ g/m}^2$ ）に $12\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ（湿潤）に塗布した。乾燥（ $23^\circ\text{C}$ 及び相対大気湿度 $50\%$ で24時間）後、光沢（反射率計値）を、反射率計（Micro Tri Gloss/Byk Gardner）を用いて、DIN67530に準じて測定した。

## 2. 透明性と被覆力の測定：

透明性と被覆力を評価するために、印刷インクを、ドクターブレードを用いて、標準紙（APCOII/II、 $150\text{ g/m}^2$ ）に $12\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ（湿潤）に塗布した。乾燥（ $23^\circ\text{C}$ 及び相対大気湿度 $50\%$ で24時間）後、水希釈性透明ワニス（ポリアクリレート系）を $12\text{ }\mu\text{m}$ の厚さ（湿潤）に塗布した。再び乾燥（ $23^\circ\text{C}$ 及び相対大気湿度 $50\%$ で24時間）後、透明性及び被覆力を、比較標準（s t）に対する以下の評価スケールを用いて、目視評価した：

1 = 同様、2 = 多少、3 = それとわかる、4 = 著しい、5 = 実質的、c o = よ

り大きな被覆力、t r a = より透明。

光沢測定、透明性の測定及び被覆力の測定の結果を、表1にまとめて示す：

パーマネントイエローを含有する処方では、本発明により変性されたポリビニルブチラールを含有する印刷インクの光沢及び透明性は、通常のポリビニルブチラールを含有する処方に匹敵するものである。

酸化チタンを含有する処方では、本発明のポリビニルブチラールにより、顕著に向上した光沢及び透明性が得られる。

表 1

パーマネントイエローP-GRL04のエチルアセテート溶液：

ポリビニルブチラール	光沢（ $60^\circ\text{C}$ 、白色）	透明性（%）	被覆力（目視）
実施例 1	43.5	96.2	2 co
Pioloform BN 18	43.7	96.7	標準

二酸化チタン2065エタノール溶液：

ポリビニルブチラール	光沢（60℃、 黒色）	透明性（%）	被覆力（目視）
実施例1	32.8	84.2	2 tra
Pioloform BN 18	31.9	82.9	標準

二酸化チタン2065エチルアセテート溶液：

ポリビニルブチラール	光沢（60℃、 黒色）	透明性（%）	被覆力（目視）
実施例1	43.4	81.9	1 co
Pioloform BN 18	34.8	80.9	標準

印刷インク配合物の粘度及び保存安定性を、以下の高ピグメント濃度処方を用いて試験した：

成分：	重量 %
遅延剤（メトキシプロパノール）	4.3
溶媒（エタノール又はエチルアセテート）	73.0
バインダー（ポリビニルブチラール）	10.7
顔料（パーマネントイエローP-GRL04）	12.0
	100.0
接着促進剤（H <sub>2</sub> O非含有Polym in）	3.0

保存安定性の測定：

保存安定性を、印刷インク配合物の混合直後の粘度及び標準条件下（23℃、相対大気湿度50%）で7日間保存した後の粘度を測定することにより、測定した。粘度は、回転粘度計により測定した。結果を、表2にまとめて示す。

表 2

ポリビニルブチラール	粘度 直後（mPa s）	粘度 7日後（mPa s）
エタノール溶液：		

実施例1 (接着促進剤なし)	260	330
実施例1 (P o y m i n 3%含有	319	404
P i o l o f o r m B N 1 8	415	574
(接着促進剤なし)		
P i o l o f o r m B N 1 8	829	893
(P o l y m i n 3%含有)		
エチルアセテート溶液:		
実施例1 (接着促進剤なし)	489	404
実施例1 (P o y m i n 3%含有	595	489
P i o l o f o r m B N 1 8	659	744
(接着促進剤なし)		
P i o l o f o r m B N 1 8	測定不可	測定不可
(P o l y m i n 3%含有)		

接着促進剤含有及び接着促進剤非含有印刷インク配合物の保存安定性は、本発明により変性したポリビニルブチラールを使用したときには、通常のポリビニルブチラールバインダーを含有する配合物を用いたときよりも、顕著によかった。



表 3

実施例	IPC (重量%)	PVOH のK値	PVOHの粘度 (mPas)	PVOHの分子量 (SEC法)			アルデヒド	VOH含量 (重量%)	PVACの粘度 (mPas)	PVACの分子量 (SEC法)		
				Mw	Mn	U				Mw	Mn	U
実施例1	20	30.2	2.3	23000	9300	2.4	ブチル-	16.7	8.2	23000	8200	2.8
比較例1	0	28.1	2.1	15000	6400	2.3	ブチル-	19.4	14.2	14300	5900	2.4
比較例3	0	31.1	2.5	26000	10800	2.4	ブチル-	18.4	18.9	25700	10000	2.6
実施例2	10	45.6	5.5	74000	23700	3.1	ブチル-	17.4	62.6			
比較例2	0	44.1	5.5	71000	23000	3.1	ブチル-	17.6	116.0			
実施例3	20		2.3	23000	9300	2.4	アセト-	10.9	12.0			
比較例4	0		2.5	26000	10800	2.4	アセト-	11.2	22.6			
実施例4	20		2.3	23000	9300	2.4	プロピオン-	18.0	10.0			
比較例5	0		2.5	26000	10800	2.4	プロピオン-	19.3	15.9			
実施例5	10	28.6	2.2				ブチル-	16.1	7.7			
実施例6	30	30.0	2.3				ブチル-	15.1	9.6			
実施例7	20		2.3				ブチル-	12.6	8.3			
実施例8	20		2.3				ブチル-	13.8	8.6			
実施例9	20		2.3				ブチル-	14.4	7.8			
実施例10	20		2.3				ブチル-	15.3	8.3			
実施例11	20		2.3				ブチル-	17.1	9.2			
実施例12	20		2.3				ブチル-	18.8	9.3			

IPC (重量%) : 1-メチルビニルアセテート/アルコール単位の割合。

PVOHのK値 : 1-メチルビニルアルコール/ビニルアルコールコポリマー  
又はポリビニルアルコールのフィケンチャーK値(粘度法測定)。

PVOHの粘度：ヘブラー法による1-メチルビニルアルコール／ビニルアルコールコポリマー又はポリビニルアルコールの4%濃度水溶液の粘度。

PVOHの分子量：ポリスチレン標準に対するSEC（サイズ排除クロマトグラフィー）より測定した、ビストリメチルシリルアセトアミドでシリル化した1-メチルビニルアルコール／ビニルアルコールコポリマー又はポリビニルアルコールの分子量（重量平均 $M_w$ 、数平均 $M_n$ 及び非均一性 $U$ ）。

VOH含量：ポリビニルアセタールの1-メチルビニルアルコール／ビニルアルコール含量

PVACの粘度：ヘブラー法によるポリビニルアセタールの10%濃度エタノール溶液の粘度。

PVACの分子量：ポリスチレン標準に対するSEC（サイズ排除クロマトグラフィー）より測定した、ポリビニルアセタールの分子量（重量平均 $M_w$ 、数平均 $M_n$ 及び非均一性 $U$ ）。

実施例1の結果と比較例3の結果との比較から、1-メチルビニルアルコール／ビニルアルコールコポリマー及び本発明による方法を用いたビニルアルコールポリマー類と同等の分子量、同等の $K$ 値及び同じ粘度を有するポリビニルアルコールのブチルアルデヒドによるアセタール化により、同等の分子量の場合、溶液粘度が顕著に減少したポリビニルブチラールが得られることが明らかである。

実施例3と比較例4との比較及び実施例4と比較例5との比較から、本発明は、アセトアルデヒド及びプロピオンアルデヒドを用いたアセタール化にも適用されることが明らかである。

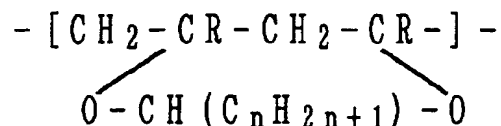
実施例7～12では、種々の量のブチルアルデヒドをアセタール化に使用した。得られた結果から、請求の範囲に記載のポリビニルアセタールの場合には、溶液濃度は、広範囲にわたってビニルアルコール含量とは無関係であることが明らかである。

以下、本発明の好適な実施態様を例示する。

1. 1-アルキルビニルアセテート／ビニルアセテートを1/99～40/60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテートービニルアセテート共重

合体をけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-アルキルビニルアルコール単位を含んでなるけん化物を、炭素数1～6の脂肪族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び／又は有機媒体中でアセタール化することにより得ることのできる変性ポリビニルアセタール。

2. a) 式



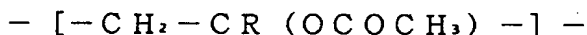
で表されるビニルアセタール単位50～89.5重量%と、

b) 式



で表されるビニルアルコール単位10～30重量%と、

c) 式



で表されるビニルアセテート単位0.5～20重量%と、

を含んでなり(式中、RはH又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル基であり、nは0～5である)、前記ビニルアルコール単位b)及びビニルアセテート単位c)は、各々、1-アルキルビニルアルコール／ビニルアルコール及び1-アルキルビニルアセテート／ビニルアセテートを、重量比1／99～40／60で含んでなる、上記1に記載の変性ポリビニルアセタール。

3. 4粘度(DIN53015;ヘプラー法;10%濃度エタノール溶液)が6～14mPasである、上記1又は2に記載の変性ポリビニルアセタール。

4. 1-アルキルビニルアセテート／ビニルアセテートを1／99～40／60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーをけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-アルキルビニルアルコール単位を含んでなる部分的又は完全にけん化された1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーを、炭素数1～6の脂肪

族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び／又は有機媒体中でアセタール化することを含んでなる、変性ポリビニルアセタールの製造方法。

5. 使用される部分的又は完全にけん化された1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーが、粘度(DIN 53015;ヘプラー法;4%濃度水溶液)1~30mPasを有するものである、上記4に記載の製造方法。

6. 上記1~3のいずれかに記載の変性ポリビニルアセテートの、インク組成物の印刷における使用。

7. 前記印刷インク組成物が、顔料5~20重量%と、上記1~3のいずれかに記載のポリビニルアセタールバインダー5~15%と、溶媒と、必要に応じてさらなる添加物とを含んでなる、上記6に記載の使用。

8. 上記1~3のいずれかに記載の変性ポリビニルアセタールの、耐食性組成物におけるバインダーとしての使用。

9. 上記1~3のいずれかに記載の変性ポリビニルアセタールの、セラミック工業におけるバインダー、とりわけ生セラミック体用バインダーとしての使用。

10. 上記1~3のいずれかに記載の変性ポリビニルアセタールの、射出成形におけるセラミック粉末及び金属粉末用バインダーとしての使用。

11. 上記1~3のいずれかに記載の変性ポリビニルアセタールの、必要に応じてエポキシ樹脂等の架橋剤との組み合わせでの、缶の内部皮膜用バインダーとしての使用。

#### 請求の範囲

1. 1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテートを1/99~40/60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテート共重合体をけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-アルキルビニルアルコール単位を含んでなるけん化物を、炭素数1~6の脂肪族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び／又は有機媒体中でアセタール化することにより得ることのできる変性ポリビニルアセタール。

2. 1-アルキルビニルアセテート/ビニルアセテートを1/99~40/60の重量比で含んでなる1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポ

リマーをけん化し、続いて少なくとも80重量%のビニルアルコール及び1-アルキルビニルアルコール単位を含んでなる部分的又は完全にけん化された1-アルキルビニルアセテート-ビニルアセテートコポリマーを、炭素数1~6の脂肪族アルデヒドの一種以上により、酸触媒の存在下水性及び／又は有機媒体中でアセタール化することを含んでなる、変性ポリビニルアセタールの製造方法。

3. 請求項1に記載の変性ポリビニルアセテートの、インク組成物の印刷における使用。

4. 請求項1に記載の変性ポリビニルアセタールの、耐食性組成物におけるバインダーとしての使用。

5. 請求項1に記載の変性ポリビニルアセタールの、セラミック工業におけるバインダー、とりわけ生セラミック体用バインダーとしての使用。

6. 請求項1に記載の変性ポリビニルアセタールの、射出成形におけるセラミック粉末及び金属粉末用バインダーとしての使用。

7. 請求項1に記載の変性ポリビニルアセタールの、必要に応じてエポキシ樹脂等の架橋剤との組み合わせでの、缶の内部皮膜用バインダーとしての使用。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F8/28		International Application No. PCT/EP 97/05423.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 094 087 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 6 December 1967 see page 1, line 10 - line 33 see page 4, line 69 - line 81 see page 4, line 102 - page 5, line 65; claims 1-32	1-11
Y	EP 0 505 939 A (HOECHST AG) 30 September 1992 cited in the application see claims 1-11	1-11
Y	US 3 349 068 A (S. BYWATER) 24 October 1967 see the whole document	1-11
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 February 1998		Date of mailing of the international search report 02/03/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5010 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Permentier, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Patent Application No.  
 PCT/EP 97/05423

## C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim No.
Y	US 2 751 372 A (E. W. TAYLOR) 19 June 1956 see the whole document	1-11
A	BE 675 902 A (DYNAMIT NOBEL AG) 1 August 1966 see claims 1-4	1
A	GB 396 186 A (W. W. GROVES) 3 August 1933 see page 1, line 21 - line 89; claims 1-7	1
A	US 2 397 548 A (W. O. KENYON) 2 Apr 11 1946 see claims 1-17	1
A	US 2 469 288 A (D. E. ADELSON) 3 May 1949 see claims 1-5	1
A	US 5 019 609 A (SHIGEKAZU TOYONISHI) 28 May 1991 see claims 1-8	1
A	GB 1 174 097 A (THE DUNLOP CO., LTD.) 10 December 1969 see claims 1-23	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application no.

PCT/EP 97/05423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1094087 A		NL 6509634 A	27-01-67
		BE 684583 A	25-01-67
		DE 1645376 A	14-05-70
		FR 1487678 A	18-10-67
EP 505939 A	30-09-92	DE 4109739 A	01-10-92
		AT 128991 T	15-10-95
		AU 646725 B	03-03-94
		AU 1311092 A	01-10-92
		CA 2062657 A	26-09-92
		DE 59203938 D	16-11-95
		ES 2080361 T	01-02-96
		JP 5078414 A	30-03-93
		US 5236999 A	17-08-93
US 3349068 A	24-10-67	NONE	
US 2751372 A	19-06-56	NONE	
BE 675902 A	01-08-66	FR 1466041 A	31-03-67
		GB 1090863 A	
		NL 6601340 A	04-08-66
GB 396186 A		NONE	
US 2397548 A	02-04-46	NONE	
US 2469288 A	03-05-49	NONE	
US 5019609 A	28-05-91	US 5070126 A	03-12-91
GB 1174097 A	10-12-69	FR 1535959 A	



---

フロントページの続き

- (72)発明者 フーベル, オットーセーバシュティアン  
ドイツ連邦共和国 デー—84489 ブルク  
ハウゼン, リンダッヘルシュトラーセ 70
- (72)発明者 ブラウンスビルゲル, グウェンター  
ドイツ連邦共和国 デー—84375 キルヒ  
ドルフ, アルトラメルディンガーシュトラ  
ーセ 14
- (72)発明者 ハエフェネル, クラウス  
ドイツ連邦共和国 デー—84533 マルク  
トル, シェイフメイステルウエク 1
- (72)発明者 フリーデル, ゲオルク  
ドイツ連邦共和国 デー—84489 ブルク  
ハウゼン, グラックシュトラーセ 9